

PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYOLEFIN FOAM

Patent number: JP58142917
Publication date: 1983-08-25
Inventor: SUGAWARA TAKAO; YAMAGUCHI YUTAKA;
NAKAJIMA ATSUO; FUNAKI TAKESHI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **International:** C08J9/02; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/02
- **European:**
Application number: JP19820025627 19820218
Priority number(s): JP19820025627 19820218

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58142917

PURPOSE:A propylene-ethylene block copolymer which is composed of propylene- ethylene random copolymer and ethylene and contains ethylene in a specific proportion is used to give foamed product with high heat resistance and less distortion under a load at elevated temperature. CONSTITUTION:A propylene-ethylene block copolymer that is composed of a propylene-ethylene random copolymer containing 0.5-5wt% of ethylene as the sea parts and of ethylene as the island parts and contains 1-20wt% of ethylene totally is used, when necessary, other resins, an antioxidant, an inorganic fillers and other additives are added, to effect crosslinking with a peroxide, then a foaming agent such as azodicarbonamide is added to produce the objective crosslinked polyolefin foam.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭58-142917

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/02

識別記号
C F F

府内整理番号
7438-4F

④ 公開 昭和58年(1983)8月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑩ 架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

⑪ 特願 昭57-25627

⑫ 出願 昭57(1982)2月18日

⑬ 発明者 菅原隆男

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑭ 発明者 山口豊

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑮ 発明者 中島敦夫

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑯ 発明者 舟木威志

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑱ 代理人 弁理士 若林邦彦

明細書

1. 発明の名称

架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

架橋ポリプロピレンフォームを製造するに際してポリプロピレン樹脂として導構造(連続相)がエチレン成分0.5~5質量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり、島構造(非連続相)がエチレン成分よりなり、全体のエチレン含有量が1~20質量%であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いることを特徴とする架橋ポリプロピレンフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は架橋ポリプロピレンフォームの製造方法に関し、さらに詳しくは耐熱性に優れ、高屈曲度下の変形量が少ないフォームを工業的に製造する方法を提供せんとするものである。一般に架橋ポリプロピレンフォームはその柔軟性、耐熱性、耐熱性などが優れていることから2次

加工等を施し広く利用されており、最近では自動車内装部品にも利用されるようになってきた。この自動車内装部品用途に要求される特性は一貫と高いものであり特に耐熱性と高屈曲度下の変形量が少ないとが要求される。これは直射日光に直撃さらされる部分は100~130℃にもなりしかもこの上に物が置かれることがあるためであり、これらに起因する外観、機能低下を防止するためである。ところが市販の架橋ポリプロピレンフォームはこれらの特性がまだ十分とはいえない特に高屈曲度下の変形が大きくなるを少なくするためわざわざ先端温度の低い製品を用いざるを得ないという問題があった。

本発明者らはかかる点に鑑み試験研究を行なった結果、架橋ポリプロピレンフォームを製造する場合にポリプロピレン樹脂として導構造(連続相)がエチレン成分0.5~5質量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり島構造(非連続相)がエチレン成分よりなり、全体のエチレン含有量が1~20質量%である

BEST AVAILABLE COPY

プロピレンーエチレンブロック共重合体を用いることにより上記問題点を解決できることを見出したものである。

聚丙ポリプロピレンフォームを製造する場合には(I)発泡剤の混合工程と(II)発泡時の粘弹性挙動を発泡に適するようにするための聚丙工程が必須条件である。代表的な聚丙方法として工業的に有用なものに過酸化物聚丙法、シラン聚丙法、電離性放射線による聚丙法がある。これらの方法はいずれの場合でも発泡剤を混合し発泡原反を作る工程を経なければならない。発泡剤の場合はポリプロピレンの触点以上で行なわなければならぬがポリプロピレン樹脂は触点が高く、また発泡剤はその分解温度以下においても若干の分解(初期分解)をひき起こすものである。

この発泡剤の初期分解は混合温度が高い程また混合時間が長い程大きくなる。初期分解により発生したガスは発泡原反中に均一に分散していれば良いが実際は特別な工夫をほどこさない

特開昭58-142917(2)と発泡原反の中央部(厚み方向の中央)に来る傾向がある。そのためこれを発泡させその断面を観察すると中央部の気泡径が大きくその周辺部が気泡径が小さい不均一な気泡構造となっており商品価値を低下させ、これは物理においても不利となってくる。この発泡剤の初期分解を抑えるためには発泡原反は出来るだけ低い温度で押出さなければならぬ、それにはポリプロピレン樹脂の触点の低いものが望まれる。一方市販のポリプロピレン樹脂はホモポリマー、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体の3種類に大別される。ランダム共重合体はチークラーナック触媒を基本とした触媒系にプロピレンモノマー、エチレンモノマーを同時に存在させ重合したものである。またブロック共重合体はある程度重合した系に他のモノマー系を加えてさらに重合させたものであり、一般にはプロピレンモノマーを重合させその後エチレンモノマーあるいはプロピレン、エチレンモノマーを加え重

合させたものである。得られた重合物は二相構造を示し構造(連続相)がプロピレンで構成(非連続相)がエチレンあるいはエチレンプロピレンラバー(EPR)であるいわゆる高島構造をなしその触点は構造のプロピレン成分の割合が大きいほどホモポリマーの触点と同じである。ランダム共重合体の場合、触点はエチレン含有量により大きく変化しその傾向はPlastics Age (sept.), 1965. 5 2頁に示されているようにエチレン含有量が増加するにつれ低下する。聚丙ポリプロピレンフォームを製造する場合大きな問題点はポリプロピレンの触点が高いためいかに発泡剤の初期分解を抑えて発泡原反を作るかにあった。市販樹脂の触点に着目すれば発泡剤の初期分解を抑えて発泡原反を押出すためには触点の低いランダム共重合体を使用すれば良い事が容易に結論されるところである。これらの樹脂をDSC(示差走査熱量計)により測定すると図面のグラフに示すような吸熱カーブを示す。プロピレンーエチレンランダム共重合体(I)は90°C付近より徐々に吸熱を示し始め巾の広いながらかな吸熱曲線を示す。一方プロピレンーエチレンブロック共重合体は140°C付近より吸熱し始め163~164°Cに吸熱ピークを示しその吸熱量に低下する。樹脂の触点は吸熱ピーク基底で表わされるが樹脂の押出成形の触点からは触点は早に目安にすぎず結晶が完全に消失する温度が重要なポイントとなる。ランダム共重合体の場合、触点は低いが結晶が完全に消失する温度はかなり高くなっているため押出温度はその温度以上にしなければならない。またこの樹脂は比較的低い温度領域より吸熱があり120~130°C付近では結晶の大半が溶融している状態であり、このものより得られたフォームは加熱時の寸法収縮が大きくさらに高圧荷重下での変形量が大きい。また一方プロピレンーエチレンブロック共重合体の場合はその構造(連続相)がホモポリプロピレンであるため触点が163~164°Cであり完全に結晶が消失するのは170°C付近である。

特開昭58-142917(3)

この結晶が完全に消失する温度で押出機等により表面状態を平滑な状態でシート状に押出すことは非常に困難であり実験はこれよりも高い温度を必要とする。しかしながらその温度では発泡剤の初期分解を抑えることは非常に難かしくそのためブロック共重合体を用いて長期間連続シートを押出すことは困難となる。ただしブロック共重合体を用いて架橋フォームを作った場合、結晶が溶解し始める点が140℃付近からであるため耐熱性に優れたフォームとなることは明確であり実験室規模で作ったフォームもその通りであった。以上のようにプロピレン-エチレンランダム共重合体の場合は、ランダム共重合体は発泡反応の押出性はその融点が比較的低いことから良好であるが耐熱性、高圧荷重下の変形が悪く、ブロック共重合体はその反対に耐熱性、高圧荷重下の変形は良好であるが発泡反応の押出性が悪かった。これらの欠点を補ないお互いの長所となる特性を発揮するものとして本発明者らの提案する樹脂がある。すなわち架橋ポリプロ

ピレンフォームを製造するにあたりポリプロピレン高脂として島構造(連続相)がエチレン成分0.5～5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり島構造(非連続相)がエチレン成分よりなる。全体のエチレン含有量が1～2.0重量%であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いる方法である。この樹脂の島構造(連続相)はプロピレン-エチレンランダム共重合体であるためエチレン含有量により融点は変化する。そして島構造(非連続相)がエチレン成分であるためブロック共重合体の性質を示しDSCで測定すると融点の(II)に示すように融点から完全に結晶が溶解するまでの幅がせまくなっている。また目的とする100～130℃において耐熱性、高圧荷重下の変形に大きな影響を及ぼす結晶の解離割合が少なくなっている。このようにこの樹脂を使用することによりランダム共重合体の成形性の良さとブロック共重合体の耐熱性、高圧荷重下の変形の少ないものを併せもった性質を発現でき

るようになる。これは単なるプロピレン-エチレンランダム共重合体とプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンドで得られる性質ではない。すなわちブレンドしてもお互いの性質が独立に現われ、その結果、耐熱性、高圧荷重下の変形、成形性がそれぞれの欠点を併せもち一概と感化したものになるからである。

本発明をさらに詳しく説明すると島構造(連続相)のプロピレン-エチレンランダム共重合体のエチレン成分は0.5重量%以下であるとプロピレン-エチレンブロック共重合体の性質を有し耐熱性、高圧荷重下の変形は良くなるが成形性は悪くなる。また5重量%以上であると融点が低く成形性は良くなるが耐熱性、高圧荷重下の変形が悪くなる。全体のエチレン含有量は1重量%以下では発泡反応の成形性が悪く2.0重量%以上では耐熱性、高圧荷重下の変形が悪くなる。よしましくは2～15重量%が良い。本発明で使用される樹脂は次の方法により分析することができる。試料を200℃でプレスし2

50～300μの厚さのフィルムを作りこれをIRで測定し 720 cm^{-1} , 730 cm^{-1} にそれぞれエチレン連鎖に起因する吸収を確認する。 720 cm^{-1} の吸収は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Na}$ のロが5以上であり、ロが5以下の場合には 730 cm^{-1} に現われこれはエチレンのランダム性の尺度となる。これら両者の吸収が確認されるとエチレンが存在する証明となる。次にDSCにより昇温速度5℃/minで測定し、吸熱ピークが163～170℃にあるとそれはプロピレンホモポリマーかブロック共重合体である。融点(吸熱ピーク)が135～160℃でありその吸熱カーブが巾広くなっているものはランダム共重合体である。本発明に使用する樹脂は融点(吸熱ピーク)が135～160℃に現われDSC吸熱カーブがはっきりとしたピークを示す(ビーグ(融点))と結晶が完全に消失するまでの幅が10℃以内のものである。さらにIRよりベースライン法で求めた A_{720}/A_{730} が0.2以上のもの

のである。吸光度は $A = -\log I/I_0$ で表わされ $A_{720} = -\log I_{720}/I_0$ となる。

本発明に使用する樹脂のM1は特に限定するものではないが架橋処理をほどこした発泡原反を施設する場合には0.5~2.0好ましくは1~1.0の範囲内である。またこの樹脂に強調性の改良等を目的に焼付漆をブレンドしても良く、酸化防止剤、無機充填剤、紫外線吸収剤その他の加工助剤など各種添加剤を含有させることも可能である。不発明の架橋手段としては、例えばビニル系のジビニルベンゼン、アリル系のトリアリルシアヌレート、アクリレート系のジエチレンクリコールジアクリレートメタアクリレート系のポリエチレンクリコールジメタクリレート、キノンジオキシム系のP,P'ジベンゾイルキノンジオキシムの如き多官能性化合物、場合によってはステレン、ビニルトルエン等の一官能性化合物と共に施設した発泡原反に電離性放射線を照射する方法。また2.5ジメチル-2.5ジ

特開昭58-142917(4)

(イーブナルペーオキシ)ヘキシマー3、メタルエチルケトンペーオキサイド、クメンヒドロペーオキシド、2.5ジメチル-2.5ジ(イーブナルペーオキシ)ヘキサン6.6.9.9-テトラメチル-3-メチル-3-ヨーブテル-1.2.4.5テトラオキシシクロノナン、6.6.9.9-テトラメチル-3-メチル-3-エチルアセテート-1.2.4.5-テトラオキシラクロノナンなどの高分子分解性有機過酸化物とジビニルベンゼン、トリアルシヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、P,P'ジベンゾイルキノンジオキシム等の如き多官能性化合物を加えた発泡原反を作り米倉と同時に発泡を行なう過酸化物架橋法。一般式R'KSY。(式中R'は一価のオレフィン性不飽和炭化水素基、Yはハイドロカーボンオキシ基の如き加水分解し得る有機基、R'は脂肪性不飽和を含まない一価の炭化水素基、基Yあるいは水素である)で焼かれるシラン化合物、及び140°C以上の温度でポリオレフィン系樹脂に

遊離ラジカル部位を発生される有機過酸化物とをシラングラフト反応させて得たシラングラフト化ポリプロピレンにあらかじめ成は後から添加したシラノール化触媒により水分の存在下に架橋を行なわせらシラン架橋法でもよい。シラン化合物としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トメタアクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ビニル(メトキシエトキシ)シランなどがある。有機過酸化物としてはジクミルペーオキサイド、イーブナルペーオキシソブロビルカーボネート、イーブナルペーオキシソブロビルカーボネート、2.5ジメチル-2.5ジ(イーブナルペーオキシ)ヘキサン、2.5ジメチル-2.5ジ(イーブナルペーオキシ)ヘキシマー3、イーブナルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等がある。シラノール化触媒としてジブチル錫ジラクリート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエートなどが用いられる。

架橋度は架橋方法、分子量、構造組成などに

より異なるが135~137°Cのキシレンで16時間抽出後のゲル分率が1.0~8.0重量%の範囲内であればよい。更に好ましくは2.0~7.0重量%の範囲内である。1.0重量%以下では機械強度に乏しく高強度基下の変形が大きくなる。また8.0重量%以上では樹脂の伸びが少なくなりクラックの入ったフォームとなるからである。本発明に用いる始発剤としてはアソジカルボンアシドが特に良く、その他のジニトロソベンタメチレンテトラミン、P-トルエンスルホニルセミカルバジド等が使用できる。次に本発明の実施例について説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

構造(連続相)がエチレン1.5重量%を含むプロピレニーエチレンランダム共重合体で島構造(非連続相)がエチレン成分よりなり側鎖全體として5重量%のエチレンを含むプロピレニーエチレンブロック共重合体(M14)100重量部に過酸化物としてイーブナルペルオキシ

特開昭58-142917(5)

重し寸法収縮率を測定し耐熱性の尺度とした。また高圧荷重下での変形量は120℃の雰囲気中にフォームを置きその上に30mm中1.20gの荷重を1日かけその後荷重を取り去り同温度で1日放置後の荷重面の厚み変化を測定した。測定結果を表1に示した。

比較例1

エチレン含有量6.5重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体(MI5、融点133℃)を用い実施例1と同じ条件で操作しゲル分率6.4%、密度0.032の気泡が均一なフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

比較例2

エチレン含有量2重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体(MI1.3、融点153℃)を用い実施例1と同じ条件で操作しゲル分率5.1%、密度0.033の気泡が均一なフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

比較例3

エチレン含有量6%のプロピレン-エチレンブロック共重合体(MI5、融点163℃)を用いTダイでの押出温度が180℃以外は実施例1と同じ条件で操作しゲル分率5.8%、密度0.035の気泡種が不均一で多量のポイドを含んだフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

表 1

	寸法収縮率			120℃30min 厚み変化率 %	フジ-40 気泡率 %	耐熱反 応性
	110℃	120℃	130℃			
実施例1	0.6	0.9	1.4	2.0	8-10 フォーム	良好
比較例1	2.4	2.6	1.6	1.0	+	+
比較例2	1.2	2.0	1.0	1.0	+	+
比較例3	0.6	1.0	1.0	2.0	気泡分布 ガイドなし 中央部に気泡 を含む	良好

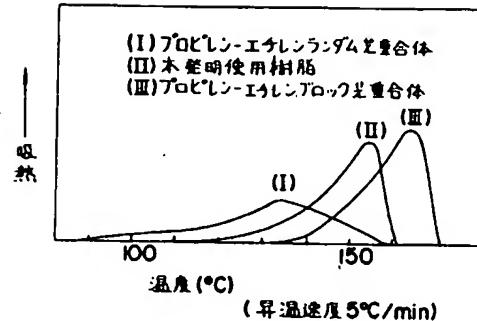
表1で明らかのように実施例1で得られたフォームは耐熱性の尺度となる寸法変化率、高圧荷重下での変形量(厚み変化率)が少なく、プロピレン-エチレンランダム共重合体で得られるフォームより一段と耐熱性が優れ高圧荷重下での変形量が少ないフォームが得られる。一方プロピレン-エチレンブロック共重合体は耐熱性、高圧荷重下での変形量は不発明使用温度により得たフォームとほぼ同等であるが発泡原液の押出性が悪いため気泡が均一である良好なフォームを作ることができなかった。このように本発明者らの提案した樹脂をフォームにすることによりプロピレン-エチレンランダム共重合体では得られなかつた耐熱性と高圧荷重下での変形を著しく改良し又プロピレン-エチレンブロック共重合体の欠点であった発泡原液の押出性を著しく改良することができ、両者の長所を兼備したフォームを工業的に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は示差熱分析の結果を示すグラフである。

て、(I)は本発明使用樹脂(海構造(連続相)がエチレン含量1.5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体で島構造(非連続相)がエチレン成分よりなり、樹脂全量として5重量%のエチレンを含むプロピレン-エチレンブロック共重合体)、(II)はプロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含量6.5重量%)、(III)はプロピレン-エチレンブロック共重合体(エチレン含量6.5重量%)の場合を示す。

代理人弁理士 若林邦彦



手 總 括 正 書(目次)

昭和57年7月26日

特許庁長官職

1. 事件の表示

昭和56年特許願第25627号

2. 発明の名称

架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 (46) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

場 所 〒160 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社
電話東京 346-3111 (大代表)

氏 名 (715) 井口士若林邦彦



5. 拡正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

6. 拡正の内容

1. 明細書第9頁第8行目以下の文章を挿入する。

「本発明に用いられる樹脂としては例えば特公昭
56-15284号、59-1836号、59-15535号、40-1950号
並びに40-60820号等に記載された方法を用いて製造で
きるものである。」

以上

特許
57.7.27
出願二回目
登録